

参 考 文 献

[1] 中国科学院上海光机所 101 组, 激光, 3-3(1976), 29.

[2] 方洪烈, 物理学报, 28(1979), 430.

[3] 方洪烈, 激光, 5-5-6(1978), 145.

[4] 方洪烈, 激光, 6-4(1979), 17.

硅表面 SiO₂ 薄膜中钠的沾污*

谢宗钧 李和炳 阎增新

(中国科学院半导体研究所)

在半导体器件中, 由于硅表面 SiO₂ 薄膜中钠的沾污, 严重地影响着器件的稳定性、可靠性及成品率。对于 MOS 器件, 这一影响就更为突出, 因此深为人们关注。究竟如何有效地除去氧化膜中的 Na⁺, 提高器件的可靠性和电学稳定性, 这已成为国内外研究的重要课题。

已有大量的实验证实, 在 1150°C 下的氧化气氛中掺进 6% 克分子浓度的 HCl 气体, 能大大减少氧化膜中可动的离子数^[1-5]。但机理尚不明确, 影响了它的广泛应用。对此, 我们利用中子活化与离子微探针分析技术, 通过测定 SiO₂ 薄膜中钠的含量及 Na⁺ 与 Cl⁻ 在氧化膜中的纵向分布, 研究了掺 HCl 氧化改善 Na⁺ 影响的机理; 研究了去除硅表面钠沾污的有效化学清洗方法。

一、实 验

样品采用电阻率为 3—5 Ω·cm 的 (100) 晶向的 P 型硅单晶, 它被切成面积为 1.0cm², 厚度为 300—500 μm 的正方形硅片, 用金钢砂粗磨及用铜离子抛光成镜面。

将用不同方法清洗的硅片(经烘干)及用不同方法氧化的硅片分别封入清洁的石英瓶中, 放入原子能反应堆中, 经通量为 (6—8) × 10¹³ 个中子/cm²·sec 热中子照射 10 小时后, 取出冷却 20 小时, 使用 Ge(Li) 探测器及 4096 道 γ 能谱仪测定其钠含量。对氧化膜分层剥离, 剥离厚度用椭圆仪确定。

将氧化的硅片利用离子微探针 (SMI-300)

交替积分法同时测定氧化膜同点的 Na⁺ 与 Cl⁻ 的分布。

二、结果与讨论

在半导体器件制造流程中, 化学清洗是清除硅表面吸附的钠的重要环节。表 (1) 列出了我们用不同的化学清洗方法对吸附在硅片表面的钠的解吸效果。

表 (1)

处理方法	残存于硅表面的钠含量 (个原子/cm ²)
(1) HCl + HNO ₃ (3:1) 煮沸 3—5' → HF 漂洗 10'' → 热去离子水冲洗	(5—7) × 10 ¹³
(2) H ₂ O ₂ + HCl + H ₂ O (1:1:6), 在 75°C 下浸泡 15' → 热去离子水冲洗	7 × 10 ¹³
(3) HCl + HNO ₃ (3:1), 煮沸 3—5' → HF 漂洗 10'' → 2N 的 HCl 溶液煮沸二遍 → 热去离子水冲洗	(2—5) × 10 ¹²
(二) 掺 HCl 氧化	1 × 10 ¹⁰

表 (2)*

总含量	SiO ₂ 层	硅基体
1 × 10 ⁻² μg	1 × 10 ⁻² μg	(2—8) × 10 ⁻⁶ μg

* 其值为多个样品的总和。

表 (1) 是大量实验数据中的典型数据。从表 1 中可以看到, 第 (3) 种清洗方法(即在第一种

* 1979 年 7 月 26 日收到。

方法的基础上,使用 2N 的 HCl 溶液清洗)解吸效果较好。用 C-V 法进行温偏实验的结果也证实了这一点。用相应的样片做成 MOS 电容(同炉生长的厚为 1500 Å 的氧化膜),测得其平带电压漂移为:

第一种: $\Delta V_{FB} \approx 3-4V$ 。

$$N_{ox} \approx 4.2-5.6 \times 10^{11}/cm^2$$

第二种: $\Delta V_{FB} \approx 1.1-2.0V$ 。

$$N_{ox} \approx 1.6-2.8 \times 10^{11}/cm^2$$

我们寻求了多种清洗方法,并反复操作,都不及方法(3)的效果好。因此,我们改变主意,想在氧化膜上寻求解决的办法。

首先,把中子活化后的样品上的氧化层用浓度为 48% 的 HF 全部剥离,再分别测定氧化膜及硅片基体的钠含量。将结果列于表(2)。结果表明硅基片上所剩余的钠仅为总量的 2-8%,可以认为原硅片吸附的钠在氧化过程中全部留在氧化膜中。因此,问题的关键就在于如何去氧化膜中的钠。

利用表面钝化技术降低 SiO₂ 薄膜中可动电荷密度已为人们所熟识,工艺中亦广泛被采用。但由于它复杂了工艺流程,并且也有它的不利因素,因此人们开始探索新的氧化工艺。发现在热氧化(干氧)过程中,加进适量的 HCl 气体或 Cl₂,能大大降低热氧化膜中的可动电荷密度。我们将掺 HCl 氧化的样片活化后,分层剥离氧化膜,测定其钠的含量,发现掺 HCl 氧化能大大减少钠的含量。图 1 是用 6% 克分子 HCl 气体清洗管道两小时后,在 1150°C 下,掺 6% 克分子 HCl 干氧化 30 分钟的样片与未经 HCl 清洗管道,在 1150°C 下纯干氧化 30 分钟的样片的氧化膜中钠的分布。

结果是显然的,掺 HCl 氧化可以大大减少氧化膜中的钠。这一过程一方面清洁了氧化反应室,减少了氧化过程中引入新的钠沾污;另一方面(也是最重要的方面),即在氧化过程中, HCl 不断吸收硅片原吸附的钠,带出氧化反应室而清洁了氧化膜。对于这一重要的吸收效应,我们做过这样的实验,即将经过湿氧化过的厚氧化层(厚 8000-9000 Å)硅片,在 1150°C 下,通 6%

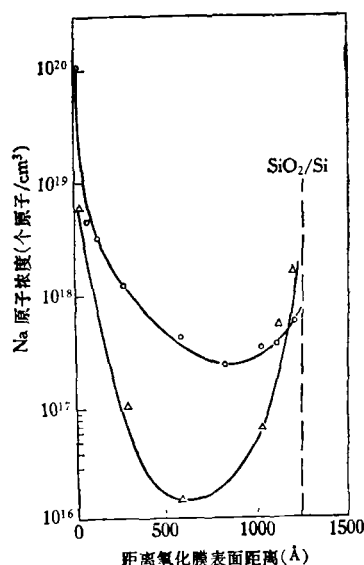


图 1 未经过 HCl 处理与经过 HCl 处理的样片,用中子活化分析测得的 SiO₂ 薄膜中 Na 原子浓度分布
○——管道未经 HCl 清洗,在 1150°C 下纯干氧化;
△——管道经 HCl 气体清洗两小时后,在 1150°C 下掺 6% HCl 干氧化半小时

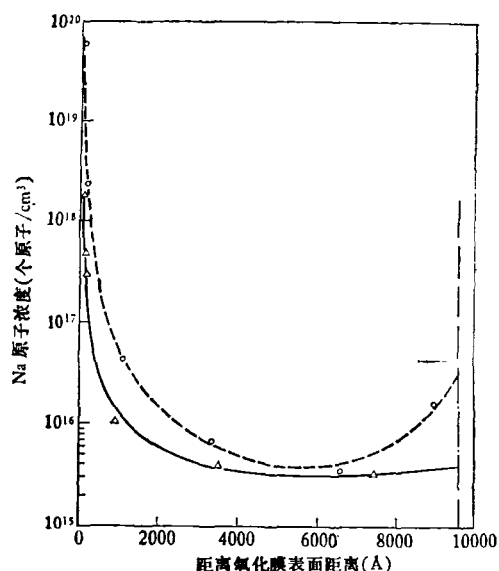


图 2 纯湿氧化及纯湿氧化后通 6% HCl 处理的样片用中子活化分析测得的 SiO₂ 薄膜中 Na 原子的浓度分布,
○——表示纯湿氧化;
△——表示纯湿氧化后通 6% HCl 90 分钟

的 HCl 气体,经 90 分钟的再处理,发现氧化膜中的钠也有明显的减少,见图 2。

从上述实验可以看到,在 1150°C 下, HCl 气体对钠有很强的吸收效应。这样也就解决了

预氧化工艺中怎样减少厚氧化膜中钠的沾污问题。一般掺 HCl 氧化均在干氧化中进行,而不用于快速生长厚氧化层的湿氧化。但利用 HCl 的吸收效应,对厚氧化膜通过 HCl 气体进行再处理,同样达到了减少氧化膜中钠沾污的目的。

这是掺 HCl 氧化大大减少可动电荷密度的一个方面;另一方面,是在掺 HCl 氧化过程中,由于 Cl^- 渗入到氧化膜中,使可动电荷密度减少。

我们利用离子微探针交替积分的办法,测试了掺 HCl 氧化的氧化膜中 Na^+ 与 Cl^- 的分布。

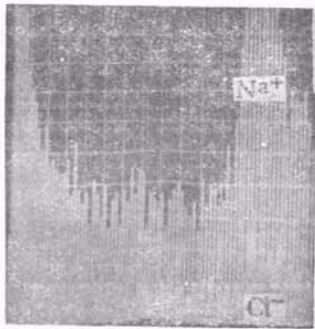


图3 用离子微探针交替积分法测得的 Na^+ 与 Cl^- 分布照片

实验结果指出,在氧化温度为 1150°C 时,不论何种比例,掺 HCl 氧化的氧化膜中的 Cl^- 与 Na^+ 具有同样的分布(仅是峰值各异,见图3)。显然,氧化膜中的 Cl^- 牵制了 Na^+ 在氧化膜中的移动,有使 Na^+ 中性化的特性。实验证明是 Cl^- 与 Na^+ 在氧化膜中形成中性的分子,

从而减少了可动的正电荷数,增强了热氧化膜的电学稳定性。用 C-V 法测定的可动正电荷密度下降到 $10^{10}/\text{cm}^2$ 水平。

三、结 语

由于硅表面吸附的钠,在氧化过程中绝大部分进入氧化层,构成氧化膜中的可动正电荷。因此,消除 Na^+ 沾污有两个主要途径。

(1) 氧化前硅片的严格清洗。采用(3)号清洗法反复清洗硅片,使吸附在硅片上的钠降低到最少量(10^{12} 个原子/ cm^2)。

(2) 掺 HCl 氧化。大量实验已证实这是降低钠沾污清洁氧化膜的有效途径。

本文着重探讨了掺 HCl 氧化能大大改善氧化膜中可动离子密度的机理。其一是由于 HCl 的吸收效应,在氧化过程中不断地把氧化膜中沾污的钠带出氧化气室,清洁了氧化膜;其二是由于 Cl^- 在氧化过程中,渗入到氧化膜中,使 Na^+ 中性化。这两种机理在氧化过程中同时并存。

参 考 文 献

- [1] 平林、莞爾,電子材料,12-11(1973),24.
- [2] R. J. Kriegler, Y. C. Cheng, D. R. Colton, *J. Electrochem. Soc.*, **119-2**(1972), 388.
- [3] R. L. Meek: *J. Electrochem. Soc.*, **120-2** (1973), 308.
- [4] R. J. Kriegler, J. D. Morris & D. R. Colton, *J. Electrochem. Soc.*, **119-8** (1972), 241C.
- [5] K. Hirabayashi & J. Iwamura, *J. Electrochem. Soc.*, **120-11** (1973), 1595.

$\text{LiIO}_3\text{-RbIO}_3$ 二元系相图的研究*

唐棣生 李文秀 于翠珍 贺宝祥¹⁾

(中国科学院物理研究所)

一、引 言

碘酸盐是许多探索新材料的工作者感兴趣

物理

的材料,尤其是碘酸锂晶体的生长、结构、相变、

* 1979年6月22日收到。

¹⁾ 于翠珍、贺宝祥二同志系山东大学1978年毕业生,来中国科学院物理研究所做毕业论文时曾参加这一工作。